

**THERMOSETTING PASTE COMPOSITION**

Patent Number: JP9031307  
Publication date: 1997-02-04  
Inventor(s): OGAWA TATSUO; NAKATANI SEIICHI; KAWAKITA KOJI  
Applicant(s):: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9031307  
Application JP19950189341 19950725  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L63/00 ; C08K3/08 ; H01B1/00 ; H01B1/22 ; H01L23/29 ; H01L23/31  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermosetting paste composition which can give a cured product at relatively low temperatures within a short time while it has a long assured pot life by mixing a base metal powder in a specified range of particle diameters with an epoxy resin and a curing agent.

**SOLUTION:** At least one base metal powder, in an amount of 50-92wt.%, based on the total weight of the paste composition, desirably selected from copper, nickel and iron powders and having a mean particle diameter is mixed with 30-50 equivalent %, based on the equivalents of an epoxy resin, a curing agent (e.g. phthalic anhydride or triethylenetetramine) to obtain a one-package thermosetting paste composition. Because it is desirable from the viewpoints of workability that the composition has a viscosity of about 50-1,000 Pa.s and a small viscosity change, it is suitable that the number of equivalents of the curing agent used is not excessively large.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31307

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKU		C 0 8 L 63/00	NKU
C 0 8 K 3/08			C 0 8 K 3/08	
H 0 1 B 1/00		9459-5L	H 0 1 B 1/00	A
1/22			1/22	A
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-189341

(22)出願日 平成7年(1995)7月25日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小川 立夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 中谷 誠一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 川北 晃司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱硬化性ペースト組成物

(57)【要約】

【目的】 十分に長いポットライフを保証しながら、比較的低温、短時間で反応硬化物を得ることが出来る、卑金属を含む一液性熱硬化ペースト組成物を得る。

【構成】 エポキシ主剤としてビスフェノールAジグリシジルエステル30重量%、酸硬化剤として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸10重量%を、粒径1~5 $\mu$ mのCu粉末60重量%と混合し、エポキシ樹脂反応当量に対し添加する硬化剤の当量が40%である一液性熱硬化ペースト組成物とする。室温で粘度が初期の2倍になるまでに約330時間を要し、120℃で約3時間で硬化反応が平衡に達する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  以上 15.0  $\mu\text{m}$  以下の卑金属粉体と、エポキシ樹脂及び硬化剤を含み、かつエポキシ樹脂反応当量に対し添加する硬化剤の当量が 30% 以上 50% 以下である熱硬化性ペースト組成物。

【請求項 2】 硬化剤が酸硬化剤またはアミン硬化剤である請求項 1 に記載の熱硬化性ペースト組成物。

【請求項 3】 卑金属が銅、ニッケル、及び鉄から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の熱硬化性ペースト組成物。

【請求項 4】 ペースト全体に対する卑金属粉体の含有比が 50 重量% 以上 92 重量% 以下である請求項 1 に記載の熱硬化性ペースト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体封止樹脂や金属フィラーを含む導電性ペースト等に応用される熱硬化性ペースト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ系樹脂組成物では、一般に酸硬化剤を用いて促進剤とともに硬化させると、エステル結合で構成される網目が形成され、促進剤がない場合はエステル、エーテル結合が混在した網目構造となり、逆に促進剤のみで硬化剤がない場合はエポキシ基同志の反応によるエーテル結合による網目が形成される。他方アミン硬化剤を促進剤とともに硬化させると、アミン結合からなる網目が形成され、促進剤がない場合はアミン、エーテル結合が混在した網目構造となり、促進剤のみで硬化剤がない場合はエポキシ基同志の反応によるエーテル結合による網目が形成される。酸硬化剤、アミン硬化剤のどちらも各種の一液性熱硬化性組成物、例えば半導体封止樹脂や金属フィラーを含む導電性ペースト等に応用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、促進剤を含む一液性熱硬化組成物では、比較的低温で硬化が可能でエステル結合、アミン結合による網目を形成するために硬化物の機械的強度、接着性に優れるという利点を持つ反面、卑金属を添加すると著しい増粘が起り、ペースト組成物として実際のプロセス上の可使用時間が短く、また保存時の粘度上昇も急激で、いわゆるポットライフが短いという課題があった（例えば、特開平 4-258661 号公報、特開平 7-41706 号公報、特開平 7-14422 号公報、特開平 7-45119 号公報参照）。

【0004】本発明は、上記従来の卑金属を含有する導電性ペーストにおける課題を解決するもので、十分に長いポットライフを保証しながら、比較的低温、短時間で反応硬化物を得ることを可能にする一液性熱硬化性ペースト組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の熱硬化性ペースト組成物は、平均粒径 0.5 ~ 15  $\mu\text{m}$  の卑金属粉体と、エポキシ樹脂及び硬化剤を含み、かつエポキシ樹脂反応当量に対し添加する硬化剤の当量が 30% ~ 50% であるという構成を備えたものである。本発明の熱硬化性ペースト組成物は有機硬化促進剤を含有しない。エポキシ樹脂は硬化剤は、目的とする硬化物の特性に合わせて選択するとよいが、主として酸硬化剤またはアミン硬化剤であることが好ましい。また前記構成においては、卑金属が銅、ニッケル、及び鉄から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。また前記構成においては、ペースト全体に対する卑金属粉体の含有比が 50 重量% ~ 92 重量% であることが好ましい。

## 【0006】

【発明の実施の形態】前記本発明の熱硬化性ペースト組成物によれば、平均粒径 0.5 ~ 15  $\mu\text{m}$  の卑金属粉体と、エポキシ樹脂及び硬化剤を含み、かつエポキシ樹脂反応当量に対し添加する硬化剤の当量が 30% ~ 50% であることにより、十分に長いポットライフを保証しながら、比較的低温、短時間で反応硬化物を得ることを可能にする一液性熱硬化性ペースト組成物を達成できる。すなわち、ビスフェノール A ジグリシジルエステルのような通常のエポキシ樹脂の反応ピークが 130℃ 付近にあるのに対して、本発明の熱硬化性ペースト組成物は 80 ~ 120℃ でも数時間で硬化する。

【0007】また卑金属が銅、ニッケル、及び鉄から選ばれる少なくとも 1 種であるという本発明の好ましい例によれば、卑金属のすぐれた触媒効果によって、ペースト加温時の反応性を高めることができる。またペースト全体に対する卑金属粉体の含有比が 50 重量% ~ 92 重量% であるという本発明の好ましい例によれば、適度な粘度を保ちながら、比較的低温、短時間で硬化するペースト組成物を達成できる。

【0008】従来エポキシ系の硬化システムでは促進剤を用いない場合は、硬化に高温かつ長時間を要し、硬化剤が当量以上添加されていても酸硬化剤の場合エステル結合とエーテル結合の混合した網目が、アミン硬化剤の場合アミン結合とエーテル結合の混合した網目が形成形成される。本実施例によれば、促進剤無しでも比較的低温かつ短時間で硬化が終了し、加熱硬化後に硬化剤当量に相当するエステル結合あるいはアミン結合による網目が形成され、エーテル結合と混在することが確認された。これは本実施例の卑金属を含む熱硬化ペースト組成物では、エポキシ基に対して反応活性な卑金属の表面が、触媒的に反応の活性点として作用したためと考えられる。この卑金属による触媒作用は、硬化剤を含まないエポキシ主剤と卑金属粉のみによる組成物でも、硬化温度は高温側へシフトするものの、エーテル結合による網

目が形成されることから裏付けられる。さらにこのような卑金属表面による触媒作用は促進剤存在下では常温でも急激な硬化反応を引き起こす。硬化剤の当量が50%を越えると急激に硬化反応が進み易くなり、ポットライフが短くなるため好ましくない。逆に硬化剤の当量が30%未満であると、硬化に要する時間が長くなるだけでなく、硬化物中のエステル結合またはアミン結合の割合が著しく少なくなり、硬化物の機械的強度の面から好ましくない。卑金属粉体含有量が少なくなるほど硬化に高温、長時間を要するため、卑金属粉体含有量として50重量%～92重量%であることが好ましい。本実施例のペーストの粘度は、作業性の点で50～1000pa・s程度であればよいが、粘度変化が小さいことが望ましい。

【0009】本実施例の酸系硬化剤としては例えば、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデセニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸/無水マレイン酸混合物、無水クロレンジック酸等があげられる。アミン系硬化剤としては例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メ

20 タフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジ\*

#### 酸硬化剤系ペースト組成物配合と特性

試料No. (金属種)	金属	配合(重量%)			エポキシに 対する硬化 剤当量(%)	(A) (時間)	(B) (時間)
		DGEBA	4-MHFA	DMBA			
1(Cu)	60	30	10	0	40	330	3
2(Cu)*	60	22	17.5	0.5	100	36	1
3(Ni)	70	23	7	0	35	280	3
4(Ni)*	40	46	14	0	35	380	10
5(Fe)	70	23	7	0	35	300	4
6(Fe)*	70	20	10	0	75	60	3
7*	0	75	25	0	35	720	20

\*は比較例

【0012】試料No. 1 (粘度180pa・s) と試料No. 2 (粘度160pa・s) を比較すると、試料No. 1は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化するバランスの良いペーストであるのに対し、触媒を含む試料No. 2は硬化に要する時間は短い反面、25℃における粘度上昇は極めて速いことが分かる。試料No. 3 (粘度250pa・s) は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化した。試料No. 4 (粘度80pa・s) はポットライフが十分長かった。試料No. 5 (粘度360pa・s) と試料No. 6 (粘度280pa・s) を比較すると、試料No. 5は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化するのに対し、触媒が存在していなくても硬化剤当量が50%を越える試料No. 6は増粘が激しいことが分かる。試料No. 7 (粘度1

※50

\*アミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、BF<sub>3</sub>—モノエチルアミン、ポリアミドアミン、イミダゾール類等があげられる。他の硬化剤としては例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ジシアンジアミド、ポリメルカプタン等があげられる。

【0010】

【実施例】

(実施例1) エポキシ主剤としてビスフェノールAジグリシジルエステル(DGEBA)、酸硬化剤として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(4-MHFA)を、表1のような割合で粒径1～5μmの各卑金属粉と混合した。ポットライフを判断する指標として25℃で保存した場合に粘度が初期と比べて2倍になる時間(A)を測定し比較した。また、120℃で硬化反応が平衡に達するまでの時間(B)で硬化特性を比較した。比較例として促進剤であるジメチルベンジルアミン(DMBA)を含有するペースト、また金属粉体を含有しないペーストを作製した。比較の結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

※5pa・s) は本実施例の試料No. 3および試料No. 5と同じ硬化剤当量で卑金属を含まない場合の比較例であるが、ポットライフは長い反面硬化に長時間を要することが分かる。以上の結果より、本実施例のペーストは何れも、長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化するバランスの良い特性を有することが分かる。

【0013】(実施例2) エポキシ主剤としてビスフェノールAジグリシジルエステル(DGEBA)、アミン硬化剤としてジアミノジフェニルメタン(DDM)を、表2のような割合で粒径1～5μmの各卑金属粉と混合した。実施例1と同様に、可使時間、ポットライフを判断する指標として25℃で保存した場合に粘度が初期と比べて2倍になる時間(A)と、120℃で硬化反応が平衡に達するまでの時間(B)を測定して硬化特性を比較した。比

較例として促進剤であるサリチル酸(SA)を含有するペースト、また金属粉体を含有しないペーストを作製した。比較の結果を表2に示す。

\*【0014】

【表2】

アミン硬化剤系ペースト組成物配合と特性

試料No. (金属種)	金属	配合(重量%)			エポキシに 対する硬化 剤当量(%)	(A) (時間)	(B) (時間)
		DGEBA	DDM	SA			
8(Cu)	60	36	4	0	36	96	2
9(Cu)*	60	30	9	1	100	8	0.5
10(Ni)	70	27	3	0	36	72	2
11(Ni)*	40	54	6	0	36	140	7
12(Fe)	70	27	3	0	36	84	2
13(Fe)*	70	24	6	0	80	24	1
14*	0	90	10	0	36	288	12

\*は比較例

【0015】アミン系硬化剤では、一般的に酸系硬化剤に比べてポットライフ、硬化時間ともに短くなる傾向がある。試料No. 8(粘度200pa・s)と試料No. 9(粘度140pa・s)を比較すると、試料No. 8は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化するバランスの良い特性を有し、一方触媒を含む試料No. 9は硬化に要する時間は短い反面、25℃における粘度上昇は極めて速いことが分かる。試料No. 10(粘度270pa・s)は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化した。試料No. 11(粘度110pa・s)はポットライフが十分長かった。試料No. 12(粘度290pa・s)と試料No. 13(粘度240pa・s)を比較すると、試料No. 12は長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化したのに対し、触媒を含有していなくても硬化剤当量が50%を越える試料No. 13は増粘が激しいことが分かる。試料No. 14(粘度10pa・s)は本実施例の試料No. 10および

※び試料No. 12と硬化剤当量と同じで卑金属を含まない場合の比較例であるが、ポットライフは長い反面硬化に長時間を要することが分かる。以上の結果より、本実施例のペーストは何れも、長いポットライフでかつ比較的短時間で硬化するバランスの良い特性を有することが分かる。

【0016】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の熱硬化ペースト組成物によれば、卑金属粉体と、エポキシ樹脂及び硬化剤を含み、かつエポキシ樹脂反応当量に対し添加する硬化剤の当量が30%以上50%以下であることにより、卑金属を用いた一液性熱硬化ペースト組成物として十分に長いポットライフを保証しながら、比較的低温、短時間で反応硬化物を得ることが可能となり、導電性ペーストをはじめとする各種ペーストを使用する分野において産業上の効果は絶大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所